(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12) **公開特許公報**（Ａ）　(11)特許出願公開番号

特開平7－220698

(43)公開日　平成７年(1995)８月18日

(51)Int.Cl.[6]	識別記号	庁内整理番号	ＦＩ	技術表示箇所
Ｈ０１Ｍ　2/02		Ｍ		
10/34				
10/40		Ｚ		
10/52	１０１			

審査請求　未請求　請求項の数１　ＦＤ　（全　４　頁）

(21)出願番号　特願平6－34115

(22)出願日　平成６年(1994)２月７日

(71)出願人　000003067
ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋１丁目13番１号

(72)発明者　髙谷　稔
東京都中央区日本橋一丁目13番１号　ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者　及川　泰伸
東京都中央区日本橋一丁目13番１号　ティーディーケイ株式会社内

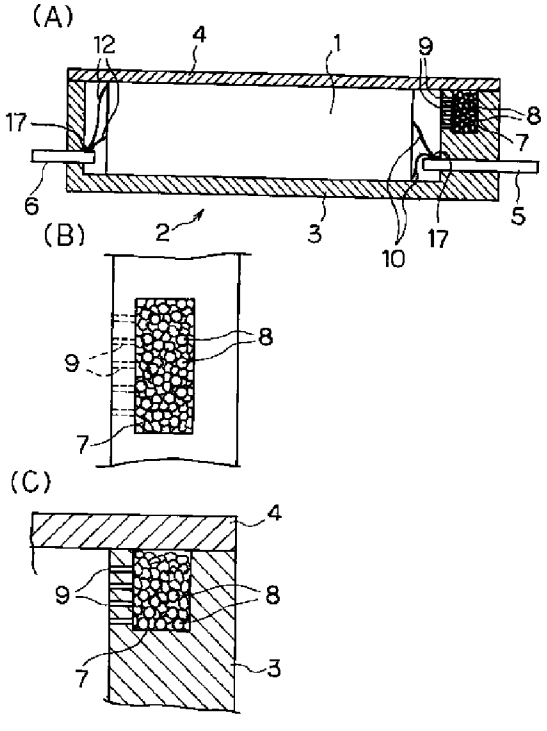
(74)代理人　弁理士　若田　勝一

(54)【発明の名称】　積層型リチウム二次電池

(57)【要約】

【目的】酸素による電池素材や電池反応への悪影響を防止し、電池の延命化が達成される積層型リチウム二次電池を提供する。

【構成】集電体１０、１２と、正極材１１と、電極質を含んだセパレータ１４もしくは固体電解質と、負極材１３とをそれぞれ矩形板状に形成し、これらを交互に１組以上積層して電池素体１を構成する。電池素体１を外装体２内に封入すると共に、外装体２内に酸素吸収剤８を入れて密封した。外装体２内に侵入する酸素を酸素吸収剤８で吸収する。



【特許請求の範囲】
【請求項１】集電体と、正極材と、電極質を含んだセパレータもしくは固体電解質と、負極材とを交互に１組以上積層してなる積層型リチウム二次電池において、前記各部材の積層体を外装体内に封入すると共に、外装体内に酸素吸収剤を入れて密封したことを特徴とする積層型リチウム二次電池。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】本発明は、厚膜形成方法を用いて作製される積層型リチウム二次電池に係り、特にその内部腐食防止手段に関する。
【０００２】
【従来の技術】従来の電池は一般に正極、負極が別々のブロックを構成して電解質を含むセパレータを介して対峙する構造を有していたが、軽量、高エネルギー密度化等を図るため、特開平２－２９７８６０号公報において開示されたリチウム電池のように、正極材、正極集電体、正極材、電解質を含むセパレータ、負極材、負極集電体、負極材の各シートを重ねて渦巻き状に巻き、この渦巻き状に巻いた電池素体を円筒形のケースに収容し、ケース上面を正極端子、ケース下面を負極端子として構成し、ケースの開口面に樹脂等でなるガスケットを介して嵌着したキャップで封止したものがある。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】しかしこの構造によると、封止部を構成するガスケット部分より空気中の酸素が侵入し、この酸素により、正極、負極として用いられる集電体、例えばアルミニウムや銅等が腐食して錆が発生し、錆により両極の短絡を起こし、外装体が膨張あるいは爆発することがあり、また電解液が変質したり電池反応を阻害するという問題点があった。
【０００４】本発明は、上記従来技術の問題点に鑑み、酸素による電池素材や電池反応への悪影響を防止し、電池の延命化が達成される積層型リチウム二次電池を提供することを目的とする。
【０００５】
【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するため、集電体と、正極材と、電極質を含んだセパレータもしくは固体電解質と、負極材とを交互に１組以上積層してなる積層型リチウム二次電池において、前記各部材の積層体を外装体内に封入すると共に、外装体内に酸素吸収剤を入れて密封したことを特徴とする。前記正極集電体としてはNiやAlが用いられ、負極集電体としてCuが用いられる。また、正極材に用いる活物質として、$LiCoO_2$等のアルカリ金属酸化物、MnO_2の他の金属または他の金属の酸化物や水酸化物との複合酸化物、V_2O_5等のバナジウム酸化物、Cr_2O_5等のクロム酸化物、TiS_2、MoS_2、FeS_2等の遷移金属ジカルコゲナイト、$NbSe_3$等の遷移金属トリカルコゲナイト、シュブレル相（$A_xMo_6Ch_8$、A=Li、Cu、Ch=S、Se、ｘ＝０～４）等が用いられる。負極材に用いる活物質としては、金属Li、Li合金、またはLiをドープし、かつ脱ドープしうる導電性ポリマー等が用いられる。また、セパレータに含浸させる電解液は、非水溶媒に溶質を溶解させたものが用いられ、溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルスルホキシド、γ－ブチロラクトン、スルホラン、メチルスルホラン、γ－バレロラクトン、γ－オクタノイックラクトン、１．２－ジエトキシエタン、１．２－ジメトキシエタン、２－メチルテトラヒドロフラン、１．３－ジオキソラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ジエチルエーテル、テロラヒドロフラン、１．２－ジブトキシエタン等が用いられ、また溶質として、$LiClO_4$、$LiAsF_6$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiB(C_6H_5)_4$、LiCl、LiBr、CH_3SO_2Li、CF_2SO_2Li、$LiCF_3SO_3$等が用いられる。また、固体電解質を用いることもできる。また、酸素吸収剤としては、鉄粉や鉄化合物の酸化反応を利用した無機系のものや、糖あるいはレダクトン類の酸化反応および活性炭の吸着能を利用した有機系のものが用いられる。
【０００６】
【作用】本発明の積層型リチウム二次電池は、上述のように、外装体内に酸素吸収剤を封入したので、外装体内に侵入する酸素が該酸素吸収剤に吸収され、外装体内は無酸素雰囲気に保たれる。
【０００７】
【実施例】図１（Ａ）は本発明による電池の一実施例を示す縦断面図、（Ｂ）は外装体本体の部分平面図、（Ｃ）は（Ａ）の部分拡大図である。図中、１は電池素体、２は樹脂製外装体本体３と蓋４とからなる外装体、５、６はそれぞれ外装体本体３と一体に成形された正極端子および負極端子である。７は外装体本体３の一部に形成した凹状の酸素吸収剤収容部であり、該収容部７には粉末状の酸素吸収剤８を収容する。該収容部７と外装体２の内部は、酸素吸収剤８の粒径より小さな通気孔９により連通させる。
【０００８】積層電池１は、図２（Ａ）の側面図および（Ｂ）の斜視図に示すように、シート法または印刷法により正極集電体１０の片面あるいは両面に正極材１１を一体に重畳しておき、一方、負極集電体１２の片面または両面にも負極材１３を一体に重畳しておき、これらの正極材１１、負極材１３の間に電極質を含んだセパレータ１４（もしくは固体電解質）を介在させて１組以上積層してなるものであり、集電体１０、１２は前記端子５、６に接続するために延出している。これらの材料１０～１４はそれぞれ矩形板状をなす。
【０００９】具体的には、正極集電体１０としてAlを用い、その金属膜（ペースト）またはシートの両側または片側に$LiCoO_2$のような正極活物質等をグラファイトでなる導電粉とともに樹脂等でなるバインダにより結合して

形成した正極材１１を設け、負極集電体１２としてCuを用い、その金属膜（ペースト）またはシートの両側または片側に負極活物質としてのグラファイトをバインダで結合してなる負極材１３を設けたものを用いた。電解質としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチレンカーボネート（ＤＥＣ）とを１対１の重量比で混ぜた溶媒中に$LiClO_4$等を溶解させた液体電解質を用い、これをポリプロピレン等の樹脂製セパレータ１４の微細孔に含浸させたものを用いた。

【００１０】図３は本実施例の電池素体１の組立工程の一例図であり、図２（Ｂ）に示した素材を図３（Ａ）のように積層し、図３（Ｂ）に示すように、この積層したものに熱収縮性シート１５を被せて集電体１０、１２の延出部を除いて包み、シート１５の端部の重ねた部分１５ａを接着あるいは熱溶着し、シート１５を周囲から加熱して収縮させて前記素材１０～１４を一体に重ねる。そして図３（Ｃ）に示すように複数枚の正極集電体１０の端部どうし、負極集電体１２の端部どうしを導電性接着剤により接着するかまたは溶接（１６）し、このようにして構成した電池素体１を外装体本体３内に入れ、集電体１０、１２の端部を図１（Ａ）に示す端子５、６にそれぞれ導電性接着剤による接着または溶接（１７）する。

【００１１】次に外装体本体３の収容部７内に酸素吸収剤８を充填し、外装体本体３の上面に接着剤を介して蓋４を載せて接着するか、または超音波溶接等の溶接により蓋４を外装体本体３に一体化し密封する。

【００１２】このように、密封された外装体２内に酸素吸収剤８を封入したので、外部から酸素が侵入したとしても、この酸素が酸素吸収剤８に吸収されるため、酸素による集電体１０、１２の腐食や電解液の変質が防止される。

【００１３】

【発明の効果】本発明によれば、外装体内に酸素が侵入しても、酸素吸収剤によって吸収されるため、酸素により集電体が腐食されて膨張あるいは爆発等の事故の発生を防止でき、電池反応への悪影響を防止し得、電池寿命を延ばすことができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】（Ａ）は本発明による電池の一実施例を示す縦断面図、（Ｂ）は外装体本体の部分平面図、（Ｃ）は（Ａ）の部分拡大図である。

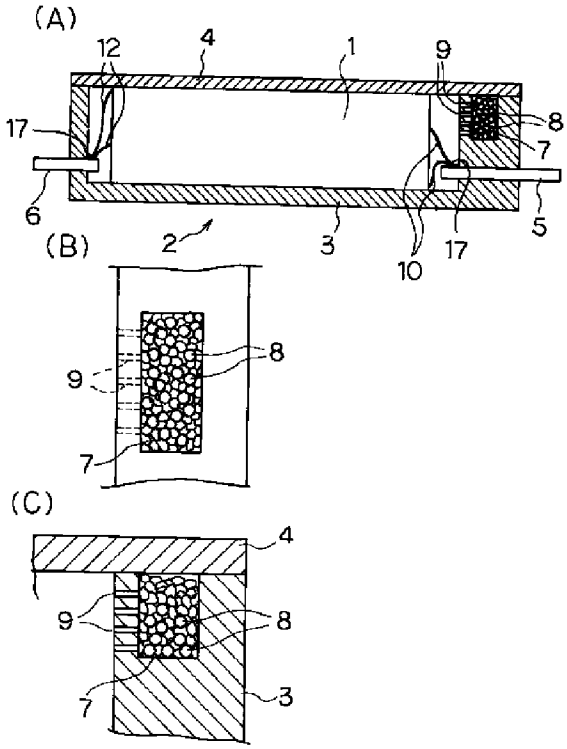
【図２】（Ａ）は該実施例の電池素体の側面図、（Ｂ）はその組立前の状態を示す斜視図である。

【図３】（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）は本実施例の製造工程における各々の状態を示す斜視図である。

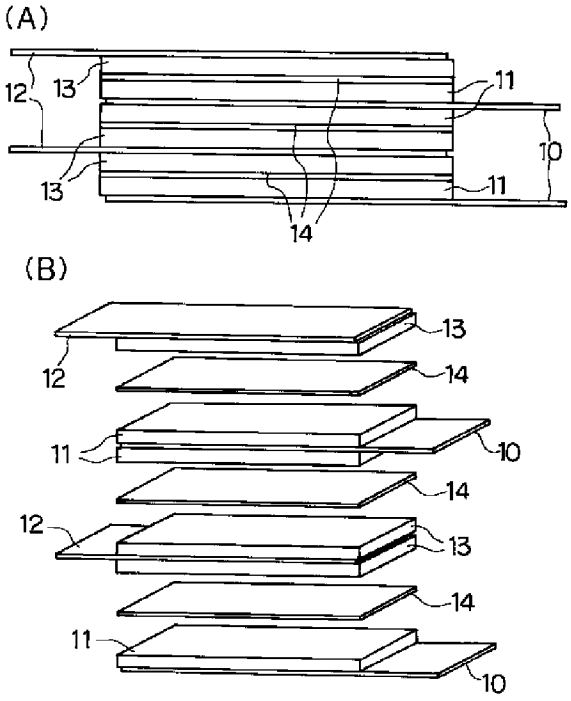
【符号の説明】

１　電池素体
２　外装体
３　外装体本体
４　蓋
５、６　端子
７　収容部
８　酸素吸収剤
１０　負極集電体
１１　負極材
１２　正極集電体
１３　負極材
１４　セパレータ

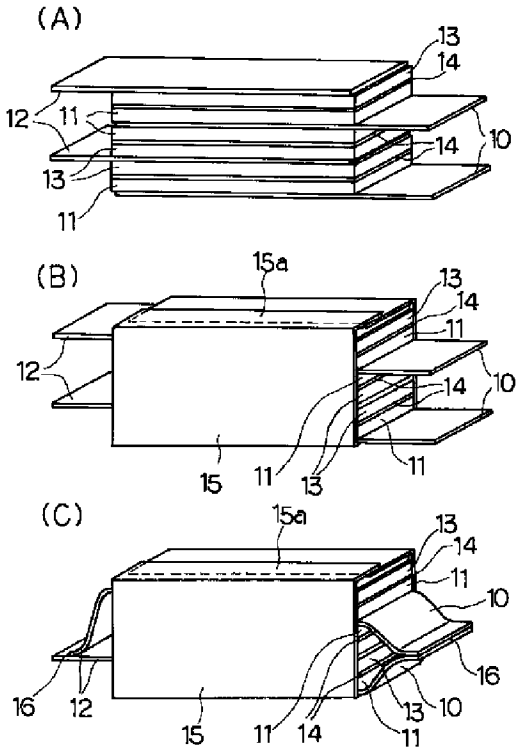
【図１】


(A)
12
4
1
9
17
8
7
6
2
3
10
17
5
(B)
9
8
7
(C)
4
9
8
7
3

【図２】


(A)
12
13
11
10
13
11
14
(B)
13
12
14
11
10
14
12
13
14
11
10

【図３】


(A)
13
14
12
11
10
14
13
11
(B)
15a
13
14
11
12
10
14
15
11
13
11
(C)
15a
13
14
11
10
16
16
12
13
10
15
11
14
11